

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-018788

(43)Date of publication of application : 12.02.1977

(51)Int.Cl.

C08F 14/06

C08F 6/00

(21)Application number : 50-095263

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1975

(72)Inventor : YOSHINO HIROKI
NAKATANI YASUHIRO
KUROTANI MOTOAKI
SHINGUURYO HIROSHI
AOISHI EIJI

(54) PROCESS FOR PREPARING A POLYVINYL CHLORIDE RESIN USED AS PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyvinyl chloride resin having an improved quality used as a paste, by eliminating additives dissolved in water with ultrafiltration as the after-treatment of polymerization, followed by spray drying.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-18788

④ 公開日 昭 52. (1977) 2.12

② 特願昭 50-95263

② 出願日 昭 50. (1975) 8.4

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号

6779 45
7342 45

⑤ 日本分類

263B/21.5
263A5

⑤ Int.Cl²

C08F 14/06
C08F 6/00

特 許 願 (4) 後記号なし

昭和 50 年 8 月 4 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ヨウエンカ ジュシ セイノウホウホウ
ペースト用塩化ビニール樹脂の製造方法

2. 発明者

住 所 神戸市垂水区大町 1-3-13
氏 名 ヨシノ ヒロキ

3. 特許出願人

郵便番号 530
住 所 大阪市北区梅田 3 番地
名 称 (094) 鐘淵化学工業株式会社
代表取締役 大 澤 孝

4. 添附書類の目録

(1) 明 細 書 1 通
(2) 願書副本 1 通
(3) 図 面 1 通



方式 小川
審査

50 095263

明 細 書

1. 発明の名称

ペースト用塩化ビニール樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

塩化ビニール単量体を水を分散媒として重合させることにより生成したポリマーの均質分散系を限外ろ過法で濃縮し、ついで噴霧乾燥して樹脂粉末を得ることを特徴とするペースト用塩化ビニール樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、重合の後処理として限外ろ過ついで噴霧乾燥を行なうことにより、経済的に良質なペースト用塩化ビニール樹脂を製造する方法に関する。

従来ペースト用塩化ビニール樹脂は、多くの場合水を分散媒として乳化重合法あるいは懸濁重合法で重合を行ない、生成した均質分散系（以下、ラテックスと称する）をそのまま噴霧乾燥することにより製造されてきた。しかし、こ

の従来の方法によれば、ラテックス中のポリマー含量は通常 30～35 重量%であるから、残りの 65～70%の水分を全量蒸発させることになり、極めて多量の熱負を必要とする。そのため通常の分離乾燥操作に比べて後処理費が極めて割高になるという欠点を有している。のみならず、添加された乳化剤は、塩化ビニール単量体及び重合体の分散粒子表面に吸着されて懸濁質を安定化しているが、重合の過程で分散している粒子の体積が縮小するため、一部は表面から脱離して水中へ溶出し、こうしてできた余剰の乳化剤も噴霧乾燥過程で樹脂中に混入して、樹脂物性に悪影響を与える。

これらの欠点にもかかわらずペースト用樹脂の製造に噴霧乾燥法が採用されているのは、加工上の問題から樹脂の粒子径が 0.1～1.4μ という微細なものが要求されているため、ラテックスそのままでは通常の懸濁重合の後処理のように遠心脱水することは不可能であるし、またラテックスに金属塩を添加して塩析凝集させて

分離する方法を用いればポリマーの粒径が変化してしまいうため、ペースト用樹脂にならないといつた理由による。

従がつて、ポリマーの粒径に変化を与えることなくラテックスより水を除去できれば、最終的に噴霧乾燥法を採用するとしても乾燥時に於る大幅な熱量節減が可能となる。と同時に、水に溶解した余剰の乳化剤をも除去しうることになり経済的に良質の樹脂が製造でき、従来の方法に比べて工業的、実用的に極めて有利な方法となる。

この目的に沿う濃縮方法として限外濾過法の適用が考えられる。限外濾過法は殆んどの場合非対称膜を用いる膜分離法の一つで、溶解高分子物質やコロイド物質、微細懸濁物を水相より分離濃縮することができる。ラテックスの場合には、水中に溶解した乳化剤は透過液中に移つて、重合体と分離される。しかし、ラテックスの濃縮に限外濾過法を適用する場合には次のような難点がある。第1に、ラテックスが大きな

せん断力を受けるため固化しやすいこと、第2に、液の攪拌が充分でないとポリマー濃度が局部的に高くなつて固化すること、第3に、ポリマー濃度が高くなつたとき濾過速度が小さくなつて、処理能力が低下することである。

これらの問題については、機械的安定性の増したラテックス、例えば油溶性触媒を用いて重合したものを使用したり、膜面にポリプロピレン製の網を乱流促進機構として設備することにより、膜表面での攪拌効果を向上させるといつた対策を講ずればラテックスを限外濾過法で濃縮することが可能である。

本発明者らは、以上の対策を講じてラテックスを限外濾過法で濃縮したのち噴霧乾燥すれば乾燥時の熱量の大巾な節減が可能であると同時に、透過液とともに余剰の乳化剤が排出されるため、樹脂の物性、殊に可塑剤と混練したゾルの熱安定性が増すことを見出し、本発明を為すに至つた。

即ち、本発明はペースト用塩化ビニール樹脂

を製造するに際し、重合反応により生成したポリマー濃度30～35%のラテックスを限外濾過法で濃縮したのち、噴霧乾燥して良質の樹脂を経済的に有利に製造することを内容とする。

本発明において、重合反応は水を分散媒とした重合法であれば懸濁重合、乳化重合いずれでも採用しうる。懸濁重合は、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブロピルパーオキサイド、過酸化オキシヘプテル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(α, γジメチル)パレロニトリルのような油溶性触媒を使用して行なわれる。一方、乳化重合は過硫酸塩、過酸化水素、過ホウ酸塩のような水溶性触媒が用いられる。重合の際使用される乳化剤は脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類などが挙げられる。これらは単独又は2種以上併せて使用される。分散安定助剤には炭素数8以上の飽和脂肪族化合物例えばパルミチン酸、ステアリン酸、セチルアルコール、オクチルアルコール、

ステアリルアルコール、オキシパルミチン酸などが単独又は2種以上併せて使用される。

限外濾過処理に際して、ラテックスは膜面を高速で流れるため大きなせん断力を受けるので、機械的安定性の良いラテックスを用いることが必要である。このため限外濾過処理に供するラテックスは好ましくは油溶性触媒を用いて重合したものが用いられる。

限外濾過に関しては各種の膜材質、例えば酢酸セルロースポリスルフォン、塩化ビニールなど殆んどのもが使用できる。ラテックス中のポリマー粒子は、限外濾過法の対象としては大粒子とみなされるから膜の分画性能についてはそれほど厳密さを必要とせず、もつばら処理能力即ち透過速度の点から膜材質を選択すれば良い。濾過装置は管状、平板状、のりまき状など各種限外濾過装置のいずれをも採用しうるがポリマーが濾過操作中に固化しやすい点から管状あるいは平板状のような洗浄容易な装置が好ましい。濾過操作は液温10～65℃の範囲内

で0.5~5 kg/cm²の圧力下に、ラテックスを膜面での線速度が10~200 cm/secになるような流量で流しながら行なわれる。

濃縮されたラテックスの噴霧乾燥は従来と同様の方法で実施できるが、蒸発水分が減少するため処理能力の増大が可能となる。

透過液は無色透明であるが、1000 ppm近い乳化剤を含んでいるため、そのまま放流することはできず何らかの処理を施す必要がある。最も良い方法としては、重合用水に循環再使用することである。35%のラテックスを50%まで濃縮した場合には、水の50%及び乳化剤の約10%が回収再利用できる。

本発明によれば、ペースト用塩化ビニル樹脂を製造する際に、乾燥に要する費用が大幅に節減できる。例えば濃度35%のラテックスより水を除去して50%まで濃縮した場合、蒸発すべき水分は約半分に減少し、それに相当する乾燥費用が節減できることになる。同時に重合時に添加した乳化剤のうち余剰のものが透過液

流量計8で、透過液の流量は流量計7で測定される。圧過圧力は、背圧弁4により調節される。

処理条件：

膜： 合成樹脂製、3 mm、膜表面に12メッシュの網とりつけ

液温： 30℃

圧過圧力： 入口 1.6 kg/cm²、出口 0.5 kg/cm²

循環流量： 90 l/分

ラテックス仕込み量： 7 t

上記条件でポリマー濃度52%までラテックスを濃縮した。このとき無色透明の透過液2.3 tと濃縮ラテックス4.7 tを得た。透過速度は濃縮初期の450 l/m²・日から300 l/m²・日まで次第に低下した。

ついで濃縮されたラテックスをスプレードライヤーで噴霧乾燥した。乾燥は従来と同様の方法で実施した。このとき乾燥熱源としての蒸気はその使用量が、従来に比べ約3.5 t減少した。

中に排出されるため、樹脂の物性、殊に可塑剤と混練したゾルの熱安定性が著しく改良された製品が得られる。また、透過液が重合に再利用できるため、特別の排水処理設備を設ける必要はなく、かえつて重合用水や乳化剤を節減できるといった利点を有している。

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

水200部、塩化ビニル100部、ラウロイルパーオキサイド0.03部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6部を55℃に昇温保持して重合した。こうして得られたラテックスを図-1に示した装置を用い、下記の条件で濃縮した。

尚、本装置の操作手順を説明すると、タンク1に仕込まれたラテックスはポンプ2により昇圧されたのち、圧過装置3に入り背圧弁4、流量計8を通過してタンクに戻る。濃縮は、液を上記流路で循環しつつ行なわれる。循環液流量は

次に、得られた樹脂100部にジオクチルフタレート65部を加えて20分間混練した。このときのゾル粘度は1640 cPで、濃縮せずにそのまま噴霧乾燥したものは1720 cPで差は殆んど認められなかつた。このゾルを1 mmの厚さでガラス板に塗布して180℃10分間予備ゲル化したのち、170℃オーブン中の熱安定性試験を行なつた。

結果を表-1に示した。

表-1

サンプル	加熱時間 90	105	120	135
濃縮品	変化なし	変化なし	黄色	黒色
非濃縮品	変化なし	淡黄色	黒色	黒色

この結果から濃縮品の方が非濃縮品に比べて熱安定性の優つていることが分つた。

4. 図面の簡単な説明

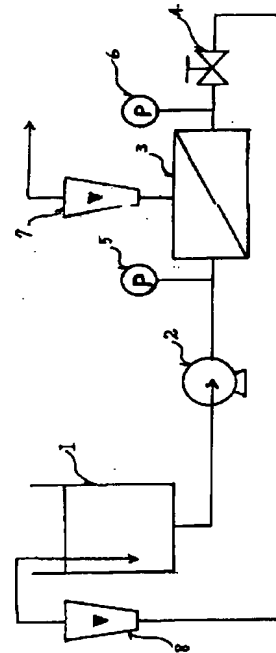
図-1はラテックスを膜外圧過により濃縮する場合の一系統図である。

- | | |
|--------------|------------|
| 1 : ラテックスタンク | 2 : ポンプ |
| 3 : 濾過装置 | 4 : 背圧弁 |
| 5 : 入口圧力計 | 6 : 出口圧力計 |
| 7 : 透過液流量計 | 8 : 循環液流量計 |

特許出願人

鐘淵化学工業株式会社

図-1



2. 前記以外の発明者

タルミ クマナビ オカ
神戸市垂水区学カ丘2丁目1番404-302

ナカ タニ ヤス ヒロ
中 谷 安 廣

ヒヨウゴウヨシダチヨウ
神戸市兵庫区吉田町1-2-70

クロ タニ モト アキ
黒 谷 元 昭

ヒヨウゴウヨシダチヨウ
神戸市兵庫区吉田町1丁目2-70

シン クウリョウ ヒロシ
新 宮 頼 宏

タルミ ク タモンダイ
神戸市垂水区多聞台3の18 35の501

アオ イシ エイ ジ
青 石 英 二